

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103614  
(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C01F 5/02  
H01J 9/02  
H01J 11/02

(21)Application number : 10-273423

(71)Applicant : DAIICHI KIGENSOKAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1998

(72)Inventor : KAKITA SHINICHI  
OBARA AKIRA  
IWATA AKIRA

**(54) MGO MATERIAL FOR PLASMA DISPLAY, ITS PRODUCTION AND PLASMA DISPLAY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce an MgO material in which hydration is especially suppressed or prevented.

**SOLUTION:** This MgO material is the one used for a dielectric of a plasma display and/or a protective layer of a fluorescent substance and having (1)  $\geq 99.6$  wt.% MgO purity, (2)  $\leq 3,000$  ppm CaO content and  $\leq 2,000$  SiO<sub>2</sub> content in  $\leq 4$  weight ratio of the CaO/SiO<sub>2</sub>, (3)  $\geq 500$   $\mu\text{m}$  average crystal grain diameter and (4)  $\geq 3.45$  g/cm<sup>3</sup> density.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103614

(P2000-103614A)

(43)公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C 0 1 F 5/02  
H 0 1 J 9/02  
11/02

F I

C 0 1 F 5/02  
H 0 1 J 9/02  
11/02

テマコード(参考)

4 G 0 7 6  
F 5 C 0 2 7  
B 5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-273423

(22)出願日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71)出願人 000208662

第一稀元素化学工業株式会社  
大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38  
号

(72)発明者 柿田 進一

兵庫県神戸市北区桂木3-9-12

(72)発明者 小原 明

奈良県北葛城郡広陵町阿部686番地

(72)発明者 岩田 昭

大阪府堺市黒土町2270-3

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイ用MgO材料及びその製造方法ならびにプラズマディスプレイ

(57)【要約】

【課題】特に、水和が抑制ないしは防止されたMgO材料を提供する。

【解決手段】1. プラズマディスプレイの誘電体及び/又は蛍光体の保護層に用いるMgO材料であって、(1) MgO純度99.6重量%以上、(2) CaO含有量3000ppm以下、SiO<sub>2</sub>含有量2000ppm以下であって、かつ、CaO/SiO<sub>2</sub>重量比4以下、(3) 平均結晶粒径500μm以上及び(4) 密度3.45g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とするプラズマディスプレイ用MgO材料、その製造方法及びそのMgO材料を原料として形成されたプラズマディスプレイ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プラズマディスプレイの誘電体及び/又は蛍光体のMgO保護層に用いるMgOの材料であって、(1) MgO純度99.6重量%以上、(2) CaO含有量3000ppm以下、SiO<sub>2</sub>含有量2000ppm以下であって、かつ、CaO/SiO<sub>2</sub>重量比4以下、(3) 平均結晶粒径500μm以上及び(4) 密度3.45g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とするプラズマディスプレイ用MgO材料。

【請求項2】Fe、Cr、V、Cu、Ni、Zr及びLaの含有量合計が酸化物として1000ppm以下である請求項1記載のプラズマディスプレイ用MgO材料。

【請求項3】請求項1又は2に記載のプラズマディスプレイ用MgO材料の製造方法であって、MgO純度95重量%以上であるMgO原料を電融することを特徴とする製造方法。

【請求項4】プラズマディスプレイの誘電体及び蛍光体の少なくとも一方における保護層が請求項1又は2に記載のプラズマディスプレイ用MgO材料を原料として形成されたプラズマディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイ（モノクロプラズマディスプレイ及びカラー・プラズマディスプレイの双方を含む）の誘電体及び/又は蛍光体の保護層に用いられるプラズマディスプレイ用MgO材料及びその製造方法ならびにプラズマディスプレイに関する。

## 【0002】

【従来技術】近年、輝度、発光効率等の性能に優れ、しかもテレビ表示のための表示品質も十分なプラズマディスプレイ（PDP）が市販され、待望の壁掛け型テレビの実現化にも期待が高まりつつある。

【0003】従来から使用されている電子銃励起によるブラウン管タイプのディスプレー（CRT）ではブラウン管容積、表示画面の制約、輝度等に種々の問題を残しており、これらの問題を解消する新たな方式又は構造のディスプレーが検討され、近年になってようやくPDPが注目されるに至った。

【0004】この従来のCRTでは電子銃から放出された電子線が直接蛍光体を励起発光させているのに対し、PDPでは個々のセル内に存在する蛍光体を放電（紫外線）励起して発光させる。

【0005】PDPは、そのカーラー表示方式として対向電極構造（対向型）と面放電構造（面放電型）に大別される。対向電極構造は、少なくとも一方のガラス基板上の電極近傍に蛍光体を塗布し、放電による紫外線照射により励起蛍光される。この場合、交流電圧の印加により蛍光体がスパッタリング（イオン衝撃）を受け、これが蛍光体の寿命に大きな影響を与えることが知られて

る。そこで、蛍光体をスパッタリングから守るため、このスパッタリングに強いカソード材としてMgOの保護層が蛍光体上に形成されている。一方、面放電構造では、イオン衝撃を受けない裏面ガラス基板上に予めMgOの保護層を被覆した蛍光体を塗布し、放電に伴う紫外線照射によって励起発光させる。

【0006】このように、PDP（特にAC型）においては、MgO保護層はきわめて重要な役割を果たしている。ところが、現状ではこのMgO保護層を形成するためのMgO材料（原料）の特性に関する研究はほとんどなされていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】PDPの保護層の形成方法としては、一般には電子ビーム蒸着法が採用されている。具体的には、高真空状態に維持されたチャンバーにおいて、MgO原料に電子ビームが照射されて揮発したMgOをガラス基板上に予め形成された誘電体上又は蛍光体上に析出させ、成膜することにより保護層が形成される。

【0008】しかしながら、従来のMgO原料では、MgO自体（特に表面部分）が水和しやすいという問題がある。すなわち、表面部分が水和したMgOの原料を電子ビーム蒸着の原料ソースとして用いれば、目的真空度に到達するまでに長時間を要し、生産性に悪影響を及ぼしかねない。これに対し、予めMgO原料から水分を除去することも考えられるが、いったん水和してMg(OH)<sub>2</sub>が生成されると500°C以上という高温で加熱しなければ水分を完全に除去することができない。このため、特にPDP保護層に用いるMgO原料においては、保管状態を厳密に管理しなければならず、また保管期間の制約もある。

【0009】他方では、このような原料ソースを用いて形成されたMgO保護層の品質自体にも何らかの支障をもたらすことがある。

【0010】このように、MgO保護層の形成において、MgOの水和はPDPの生産性の低下、製造コストの上昇、あるいはPDPの品質低下等を招く原因となつており、これを解消することがPDPの製造において急務とされている。

【0011】従って、本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、特に、水和が抑制ないしは防止されたMgO材料を提供することを主な目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術の問題点に鑑みて観察研究を重ねた結果、特定の組成及び構造を有するMgO材料が上記目的を達成できることを見出し、ついに本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、下記のプラズマディスプレイ用MgO材料及びその製造方法ならびにプラズ

マディスプレイに係るものである。

【0014】1. プラズマディスプレイの誘電体及び/又は蛍光体のMgO保護層に用いるMgO材料であつて、(1) MgO純度99.6重量%以上、(2) CaO含有量3000ppm以下、SiO<sub>2</sub>含有量2000ppm以下であつて、かつ、CaO/SiO<sub>2</sub>重量比4以下、(3) 平均結晶粒径500μm以上及び(4) 密度3.45g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とするプラズマディスプレイ用MgO材料。

【0015】2. 上記第1項に記載のプラズマディスプレイ用MgO材料の製造方法であつて、MgO純度95重量%以上であるMgO原料を電融することを特徴とする製造方法。

【0016】3. プラズマディスプレイの誘電体及び蛍光体の少なくとも一方における保護層が上記第1項に記載のプラズマディスプレイ用MgO材料を原料として形成されたプラズマディスプレイ。

【0017】なお、本発明において「ppm」は、重量割合(重量ppm)を示す。

【0018】

【発明の実施の形態】まず、本発明のMgO材料は、プラズマディスプレイの誘電体及び/又は蛍光体のMgO保護層に用いる原料(原料ソース)である。

【0019】本発明のMgO材料のMgO純度は通常99.6重量%以上、好ましくは99.7重量%以上とすれば良い。MgO純度が99.6重量%未満である場合は耐水和性が低下したり、あるいは保護膜の光学特性が低下するおそれがある。

【0020】MgO材料中のCaO含有量は通常3000ppm以下(好ましくは2000ppm以下)、SiO<sub>2</sub>含有量は通常2000ppm以下(好ましくは1500ppm以下)である。CaO含有量が3000ppmを超える場合には、MgO材料の耐水和性が低下する。SiO<sub>2</sub>含有量が2000ppmを超える場合には、PDP保護層を形成する際にSi<sup>4+</sup>イオンがMg<sup>2+</sup>イオンと置換したときに陽イオン欠損を生じ、MgO保護層の光吸収端が長波長側にシフト(励起光である紫外線を蛍光体のMgO保護層が吸収)し、蛍光体の発光輝度を低下させるおそれがある。

【0021】さらに、本発明では、CaO/SiO<sub>2</sub>重量比が通常4以下、好ましくは3.5以下とする。CaO/SiO<sub>2</sub>重量比が4を超える場合には、MgO材料の耐水和性が低下する。

【0022】また、MgO材料における平均結晶粒径は通常500μm以上、好ましくは1000μm以上とする。MgO材料における密度は通常3.45g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは3.48g/cm<sup>3</sup>以上とする。平均結晶粒径が500μm未満の場合及び密度が3.45g/cm<sup>3</sup>未満の場合には、大気中の水分との接触面積が全体として大きくなり、耐水和性を低下させることがあ

る。平均結晶粒径は、例えばSiO<sub>2</sub>含有量を制御したり、あるいは電融後における冷却速度の調整(例えば、熱容量の大きな大型電融炉にて溶融)等により適宜調節できる。また、上記密度は、原料を溶融する程度、電融品の選別等により適宜調節することができる。

【0023】なお、平均結晶粒径の上限は特に限定されず、従つてMgO単結晶も用いることができる。一方、密度の上限についても特に制限されず、理論密度(3.58g/cm<sup>3</sup>)まで高めることができる。

【0024】本発明のMgO材料では、Fe、Cr、V、Cu、Ni、Zr及びLaの含有量合計が酸化物として(すなわち、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuO、NiO、ZrO<sub>2</sub>及びLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として)通常1000ppm以下、特に700ppm以下とすることが好ましい。これらの元素(以下「遷移金属元素」という)の含有量合計を上記範囲に制御することによって、特に、このMgO材料を用いて形成されたMgO保護層が紫外～可視域にわたって安定した透明性をより効果的に発現することができる。遷移金属元素の総量を上記範囲に制御するためには、例えばMgO原料(組成)を選択したり、あるいはMgO原料の粉碎時等に脱鉄処理を施すことによって実施することができる。脱鉄処理は、例えば酸洗浄、磁力選鉱機による処理等によって実施することができる。

【0025】本発明MgO材料の製造方法は、基本的には上記範囲内のものが得られる限りは特に限定されないが、特にMgO純度95重量%以上であるMgO原料を電融することにより製造することができる。かかる電融法によれば、上記所定の平均結晶粒径及び密度の範囲内に制御しやすく、しかもMgO純度95重量%程度のMgO原料を用いることができるという点で焼結法に比べて有利である。

【0026】MgO原料のMgO純度は通常95重量%以上、特に98重量%以上であることが好ましい。電融法を採用する本発明方法では、電融(溶融)によって、不純物が蒸発したり、あるいは不純物が電融MgOの周辺部に移動して偏在することから実質的に電融MgOのみを比較的容易に選別できるので、原料MgOよりも純度の高いMgOを得ることが可能となる。そして、選別された電融MgOをさらに電融及び選別という一連の工程を繰り返すことにより、より高純度化を図ることができ、このような態様も本発明の製造方法に包含される。従つて、原料MgOとしてMgO純度が比較的低いものを用いる場合には、所定のMgO純度ならびに所定のCaO含有量、SiO<sub>2</sub>含有量及びCaO/SiO<sub>2</sub>重量比となるまで上記工程を繰り返し実施することができる。

【0027】本発明の製造方法においてCaO含有量、SiO<sub>2</sub>含有量及びCaO/SiO<sub>2</sub>重量比は、例えば上記工程を繰り返すことにより制御できるほか、CaO、

$\text{SiO}_2$ 等を積極的に添加することによって制御することができる。これら $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等は市販品をそのまま用いることができる。

【0028】本発明の製造方法における電融の操作条件、電融装置等は公知の電融方法で採用されている条件、装置等をそのまま採用することができる。例えば、所定の $\text{MgO}$ 原料をアーチ炉に充填し、炭素電極にてアーチ電流を通電することにより溶融し、溶融が完了した後に冷却(徐冷)を行い、得られた塊状物から電融 $\text{MgO}$ を選別して取り出せば良い。

【0029】本発明のPDPは、プラズマディスプレイの誘電体及び蛍光体の少なくとも一方における $\text{MgO}$ 保護層が本発明プラズマディスプレイ用 $\text{MgO}$ 材料を原料(原料ソース)として形成されたものである。 $\text{MgO}$ 保護層の形成方法は、公知の薄膜形成技術をそのまま適用することができ、例えば誘電体又は蛍光体層を形成した後、電子ビーム蒸着法等の方法を用いて $\text{MgO}$ 薄膜を作製することができる。

【0030】 $\text{MgO}$ 保護層の厚さは、PDPの形式・方式、保護層の形成対象(誘電体、蛍光体等)最終製品の用途等に応じて適宜設定すれば良い。

【0031】本発明の $\text{MgO}$ 保護層を適用できるPDPの形式・方式は特に制限されず、 $\text{MgO}$ 保護層を必要とするものであれば面放電型、対向型等のいずれにも適用することができる。また、PDPにおける誘電体・蛍光体の種類(材質)、形状等も特に制限なく、いずれのものにも適用することができる。

【0032】本発明のPDPは、上記 $\text{MgO}$ 保護層の形成以外の点については公知のPDPの製造工程(フロント基板製造工程、リア基板製造工程、全体組立工程)に従って製造すれば良い。

### 【0033】

【発明の効果】本発明の $\text{MgO}$ 材料は、耐水和性が改善されており、大気中においてもきわめて安定していることから、 $\text{MgO}$ 保護層の形成に非常に有利となり、PDPの生産性向上に大幅に寄与することができる。

【0034】また、本発明の $\text{MgO}$ 材料は、 $\text{CaO}$ 等の不純物含有量が制御されていることから、紫外へ可視域にわたり優れた透明性を発揮できる結果、PDPの蛍光体等の保護層として用いた場合には蛍光体の発光輝度を十分確保することができる。その結果として、従来のPDPに比して優れた性能をもつPDPを得ることが可能

となる。

【0035】このように、本発明によれば、耐水和性の改善により、PDPの生産性及び保護層の特性向上(ひいてはPDPの性能向上)を同時に達成することができ、PDPの工業的生産に大きく貢献することができる。

### 【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをよりいっそう明確にする。

#### 10 【0037】実施例1~10

表1に示す特性をもつような $\text{MgO}$ 材料をそれぞれ製造した。

【0038】まず、 $\text{MgO}$ 原料として $\text{MgO}$ の純度98.3~99.9重量%の焼結 $\text{MgO}$ 又はこれに $\text{CaO}$ 又は $\text{SiO}_2$ を添加したものをアーチ炉中に充填した。この場合、いずれの実施例においても、通電中に少量ずつ原料を投入し、合計で4000kgをアーチ炉に充填した。その後、炭素電極にてアーチ電流を5時間通電し、溶融した。溶融後に $\text{MgO}$ を約1週間かけて徐冷した。冷却して得られた塊状物のおいて、炭素電極直下付近の溶融状態が良好でかつ結晶の発達した部分を選別し、これを電融 $\text{MgO}$ として採取した。

【0039】採取した電融 $\text{MgO}$ は適正な粒度に破碎し、密度、平均結晶粒径及び遷移金属元素の含有量合計を測定した。その結果を表1に示す。なお、各物性は次のようにしてそれぞれ測定した。

#### 【0040】(1) 密度

電融 $\text{MgO}$ の密度はアルキメデス法により測定した。

【0041】(2)  $\text{CaO}$ 及び $\text{SiO}_2$ の含有量  
ICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分光分析により測定した。

#### 【0042】(3) 平均結晶粒径

電融 $\text{MgO}$ を研磨した後、反射顕微鏡にて統計的な観察により測定した(すなわち、任意に選んだ100個の結晶をサンプリングし、それらの算術平均を平均結晶粒径とした)。

#### 【0043】(4) 遷移金属元素の含有量合計

遷移金属元素の含有量合計については、ICP発光分光分析法により各遷移金属元素の含有量を測定し、それらの合計を求めた。

#### 【0044】

【表1】

(5) 000-103614 (P2000-103614A)

実施例 7	MgO純度(重量%)	CaO 真空到達時間(min)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	CaO/SiO <sub>2</sub>	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均結晶粒径 (μm)	遷移金属 元素(ppm)	
							元素	ppm
1	99.8	720	530	1.36	3.53	1500	530	
	1.0							
2	99.0	2910	740	3.93	3.54	1300	810	
	1.6							
3	99.6	1720	660	2.61	3.53	1500	980	
	1.3							
4	99.8	240	1160	0.21	3.53	800	470	
	1.1							
5	99.7	140	1880	0.07	3.54	600	820	
	1.1							
6	99.8	720	530	1.36	3.48	1500	580	
	1.4							
7	99.9	190	80	3.17	3.48	8500	380	
	1.1							
8	99.8	940	580	1.62	3.53	1500	320	
	1.0							
9	99.8	700	500	1.40	3.53	540	700	
	1.1							
10	99.95	140	50	2.80	3.55	—	220	
	7							

【0045】なお、表1中、実施例10は単結晶MgOであるので、平均結晶粒径の表示はしない。

\* SiO<sub>2</sub>の含有量、平均結晶粒径ならびに遷移金属元素の含有量合計を測定した。その結果を表2に示す。

【0046】比較例1～20

実施例1と同様の方法により、表2に示す特性をもつMgO材料を製造し、実施例1と同様に密度、CaO及び\*20

【0047】

【表2】

比較例 20	MgO純度(重量%)	CaO 真空到達時間(min)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	CaO/SiO <sub>2</sub>	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均結晶粒径 (μm)	遷移金属 元素(ppm)	
							元素	ppm
1	99.8	690	160	4.31	3.53	1500	800	
	4.5							
2	99.6	9200	340	9.41	3.54	1500	300	
	7.8							
3	99.3	1300	2140	0.61	3.53	980	2350	
	1.9							
4	99.8	1150	630	2.16	3.54	480	260	
	4.8							
5	99.7	980	590	1.66	3.39	1200	1130	
	4.6							
6	99.7	1230	500	2.46	3.31	1300	870	
	5.0							
7	99.9	540	130	4.15	3.44	30	120	
	5.3							
8	99.9	120	80	1.50	3.29	10	850	
	7.7							
9	99.5	2200	1600	1.38	3.44	50	1130	
	5.8							
10	99.95	200	40	7.26	3.66	—	70	
	2.9							
11	99.9	680	270	2.44	3.41	1200	50	
	2.3							
12	99.9	650	260	2.50	3.60	850	30	
	6.1							
13	99.6	1100	2200	0.50	3.43	560	510	
	3.7							
14	99.6	3100	800	3.88	3.47	850	40	
	9.1							
15	99.9	710	150	4.73	3.61	1100	100	
	7.8							
16	99.5	2200	1500	1.20	3.61	930	900	
	4.8							
17	99.7	710	290	2.40	3.62	1100	1700	
	6.3							
18	99.6	950	2400	0.40	3.47	780	510	
	3.6							
19	99.5	3200	1280	2.50	3.46	1400	400	
	6.5							
20	99.5	1200	640	1.88	3.47	470	2870	
	5.4							

【0048】なお、表2中、比較例10は単結晶MgOであるので、平均結晶粒径の表示はしない。また、比較※50。

※例7～9は微粉末原料を用いて焼成した焼結MgOである。

## 【0049】試験例1

実施例1～10及び比較例1～20で製造された各試料について、耐水和性試験を行った。

【0050】試験方法としては、まず各試料を粒径0.1～3mmの範囲に調整し、これを温度35°C・相対湿度80%の恒温・恒湿室に入れ、72時間放置後に取り出した。次いで、各試料を分子ターボポンプを有する真空チャンバーに入れ、真空度が $5 \times 10^{-6}$  Torr (目的真空度) になるまでの到達時間を測定した。この場

合、到達時間が短いものほど耐水和性に優れている。これらの結果 (真空到達時間) を表1及び表2に示す。

【0051】以上の結果からも明らかのように、実施例のMgO材料は恒温・恒湿室中の水和が抑制ないしは防止されたため、真空チャンバー内で真空引きしたときの目的真空度に到達するまでに要する時間が比較例のものに比して非常に短くなっていることがわかる。これらのことから、本発明MgO材料がPDP用の保護層として非常に有用であることが明らかである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G076 AA02 BA37 BA50 BB05 CA26  
 CA27 CA36 DA03 DA30  
 5C027 AA05 AA10  
 5C040 GE07 KA04 KB10 MA22 MA26